

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086210

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

C01B 3/38

C01B 3/48

H01M 8/06

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-272331

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.2001

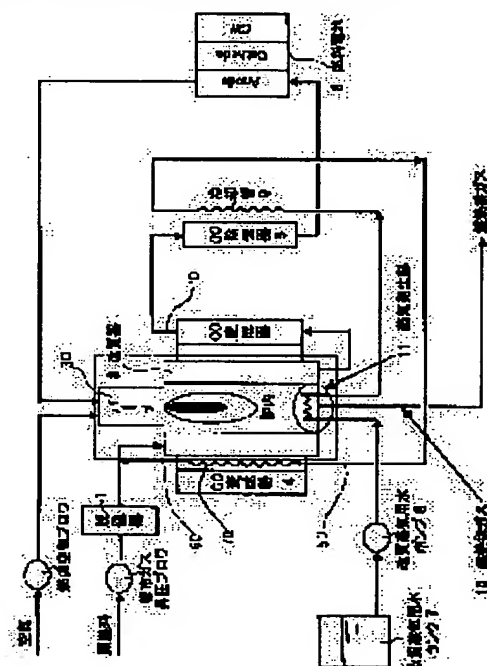
(72)Inventor : OGA SHUNSUKE

(54) SOLID HIGH-POLYMER TYPE FUEL CELL POWER GENERATOR AND ITS OPERATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high-polymer type fuel cell power generator and its operation method wherein a reformed gas of a stable composition to be supplied by generation of a stable steam is enabled without pulsations and wherein shortening of a start-up time of the device is aimed at.

SOLUTION: This device is comprised that a steam generating part 11 is installed in a combustion furnace at a reformer 3 and that a steam for reforming is assumed to be generated by feeding a supply-water through the steam generating part 11. In the constitution, for example, the steam generated in the steam generating part 11 is assumed to be a wet steam, this wet steam is assumed to be superheated vapor by spreading it into a cooling tube 9 of a monoxide eliminator 5, further by making this vapor flow into a flow tube 7a of the vapor cooling a catalyst for carbon monoxide conversion installed at the circumferential part of the reformer, and this superheated vapor is made to flow into the reforming catalyst part of the reformer 3 together with a raw material fuel gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

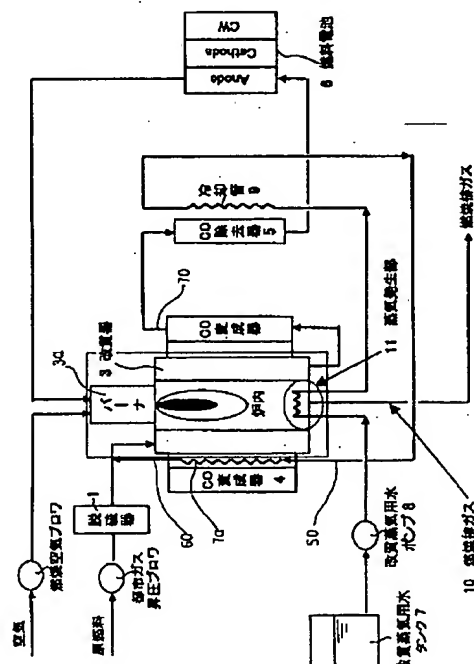
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素系原燃料ガスを改質触媒と燃焼炉の燃焼排熱を用いて水蒸気改質する改質器と、この改質器により改質された水素リッチなガスから一酸化炭素除去用触媒により一酸化炭素を選択的に除去する一酸化炭素除去器と、供給水を導入し前記改質器の燃焼排ガスの顕熱により改質用水蒸気を発生させる水蒸気発生器とを備える燃料改質装置と、一方の電極に前記一酸化炭素を除去した水素リッチなガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して発電を行う燃料電池とを有する固体高分子型燃料電池発電装置において、

前記水蒸気発生器は、その蒸気発生部を前記改質器における燃焼炉内に設け、前記供給水を前記蒸気発生部に流通して、改質用水蒸気を発生させてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置。

【請求項2】請求項1記載の発電装置において、前記蒸気発生部において発生した蒸気を、一酸化炭素除去器に流通して前記一酸化炭素除去用触媒を冷却した後、前記改質器の改質触媒部へ原燃料ガスとともに導入してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置。

【請求項3】請求項2記載の発電装置において、前記改質器は、一酸化炭素変成器を備え、前記一酸化炭素除去器に流通した後の蒸気を、さらにこの一酸化炭素変成器に流通して一酸化炭素変成用触媒を冷却した後、前記改質器に導入してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置。

【請求項4】請求項3記載の発電装置において、前記改質器は多重円筒構造からなり、前記一酸化炭素変成器は、前記改質器の円筒軸を軸心として同心状に、改質器の外周部に設けてなり、前記一酸化炭素変成用触媒を冷却する蒸気の流通配管を、前記改質器外周部と一酸化炭素変成器内周部との間に設けてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置。

【請求項5】請求項4に記載の発電装置において、前記蒸気の流通配管は、前記一酸化炭素変成器内周部に隣接して設けてなり、かつ、この蒸気の流通配管と改質器外周部との間に、断熱層を設けてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置。

【請求項6】請求項1記載の固体高分子型燃料電池発電装置の運転方法において、前記蒸気発生部において発生する蒸気は、湿り蒸気とすることを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置の運転方法。

【請求項7】請求項4または5に記載の固体高分子型燃料電池発電装置の運転方法において、前記蒸気発生部*



上記式(4)に示されるとおり、メタンの改質反応は吸熱反応であるため、メタンに水蒸気を添加したうえで、燃料電池からの燃料オフガスを燃焼させた燃焼排ガスにより、粒状改質触媒を600～700℃に保つことにより、水素に富む改質ガスを生成する。改質器を出たこの

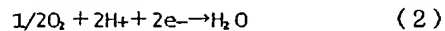
＊において発生した蒸気は湿り蒸気とし、この湿り蒸気を、一酸化炭素除去器に流通し、さらにこの蒸気を、前記蒸気の流通配管に流通することにより過熱蒸気とし、この過熱蒸気を、前記改質器の改質触媒部へ原燃料ガスとともに流通することを特徴とする固体高分子型燃料電池発電装置の運転方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】この発明は、メタンガス等の炭化水素系原燃料を水蒸気改質する改質器と、一酸化炭素除去器と、改質用水蒸気を発生させる水蒸気発生器とを備える燃料改質装置と、一方の電極に一酸化炭素を除去した水素リッチなガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して発電を行う燃料電池とを有する固体高分子型燃料電池発電装置とその運転方法に関する。

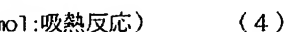
【従来の技術】燃料電池発電装置は、燃料の有する化学エネルギーを、機械エネルギーや熱エネルギーを経由することなく直接電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能である。良く知られた燃料電池の形態としては、電解質層を挟んで一对の電極を配置し、一方の電極（アノード側）に水素を含有する燃料ガスを供給するとともに他方の電極（カソード側）に酸素を含有する酸化剤ガスを供給するものであり、両極間で起きる電気化学反応を利用して起電力を得る。以下に、燃料電池で起きる電気化学反応を表す式を示す。

(1)はアノード側に於ける反応、(2)はカソード側に於ける反応を表し、燃料電池全体では(3)式に表す反応が進行する。



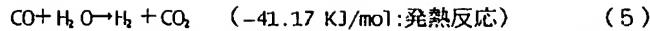
燃料電池は、使用する電解質の種類により分類されるが、これらの燃料電池の中で、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池等では、その電解質の性質から、二酸化炭素を含んだ酸化剤ガスや炭酸ガスを使用することが可能である。そこで通常これらの燃料電池では、空気を酸化剤ガスとして用い、天然ガス等の炭化水素系の原燃料を水蒸気改質して生成した水素リッチなガスを燃料ガスとして用いている。そのため、このような燃料電池を備える燃料電池発電装置においては、改質器および一酸化炭素変成器が設けられており、この改質器および一酸化炭素変成器において原燃料の改質を行ない燃料ガスを生成している。下記の式

(4)は、改質器におけるメタンの改質反応について示す。

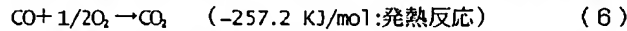


改質ガスは、改質ガス中の一酸化炭素を低減するために一酸化炭素変成器に供給され、ここで一酸化炭素は1%以下に低減され、リン酸形燃料電池(PAFC)であれば、このガスを燃料電池へ導入して発電を行なうことができ。下記式(5)は、一酸化炭素変成器に於ける一酸化

炭素の変成反応について示す。



式(5)に示されるとおり、一酸化炭素の変成反応は発熱反応であるため、変成反応温度である160～250℃に保つためには冷却が必要となる。一方、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、その動作温度が60～80℃と低いために、改質ガス中に一酸化炭素が存在すると、これ*



式(6)に示されるとおり、一酸化炭素の選択酸化反応は発熱反応であるため、選択酸化反応温度である160～230℃に保つためには冷却が必要となる。なお、前述の通り固体高分子形燃料電池(PEFC)は、反応温度が低い、リン酸形燃料電池(PAFC)〈反応温度約180℃〉と異なり、その発熱量で改質用の水蒸気を発生させることができないことから、改質系機器の中でこれを発生させる必要がある。従来、この蒸気発生のための熱量は、改質器を出た後の燃焼排ガスとの熱交換で得ていたが、この熱交換器に直接常温の水を供給すると、蒸気の流量が脈動してスチーム・カーボン比(S/C比)が大きく変動することによって、改質ガス組成が変動、悪化するという問題(変動問題)があった。この改質ガス組成の変動、悪化は、燃料電池セルスタックへの負担となり、セルスタックの寿命に悪影響を及ぼす。これを解決するための一つの方法として、一酸化炭素除去器の冷却水として水蒸気改質用の水を用いて、この水を100℃程度に加熱させた後に、前記熱交換器に入れるという方法が提案されている。図3は、従来のこの種の燃料改質装置を有する固体高分子形燃料電池発電装置の概略システム構成図を示す。図3において、脱硫器1にて硫黄分を取り除かれた原燃料ガスは、水蒸気発生器2で作られた蒸気とともに改質器3に供給されて、式(4)に示した水蒸気改質反応によって水素リッチなガスに改質された後に、一酸化炭素変成器4に供給されて、式(5)に示した一酸化炭素変成反応によって水素濃度が高められ、さらにその後、図示しない一定量の空気とともに一酸化炭素除去器5に供給されて、式(6)に示した一酸化炭素の選択酸化反応によって、一酸化炭素を10ppm以下に低減された後、燃料電池6へと供給される。一酸化炭素除去器5は冷却が必要となるが、その手段として、改質蒸気用水タンク7から改質蒸気用水ポンプ8により供給される改質用水を、選択酸化触媒層の中に配設された冷却管9に通流して冷却する。一酸化炭素除去器5の冷却管9において加熱された改質用水は、供給水予熱ライン20から蒸気発生器2へと供給されて蒸発される。ここで、蒸気発生器2の熱源は、改質器3のバーナ3aで燃料電池6からの燃料オフガスを燃焼させ、その燃焼熱を吸熱反応であるメタンの水蒸気反応のために与えた後の燃焼排ガス10である。

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述のような従来の燃料改質装置を有する固体高分子形燃料電池発

*が触媒毒となって性能が劣化することから、一酸化炭素をさらに低減する必要がある、そのために改質ガスは一酸化炭素除去器に供給され、ここで一酸化炭素を10ppm以下に低減する。下記の式(6)は一酸化炭素除去器に於ける一酸化炭素の選択酸化反応について示す。

電装置においては、下記のような問題点があった。図3のように、改質用の供給水予熱ラインを設ける方法によれば、一酸化炭素の選択酸化反応によって得られた熱を、改質用蒸気を発生させる熱量の一部として利用するために高効率化には有効であるが、前述のように、一酸化炭素除去器における反応温度は100℃を超えているため、冷却管の中で一部の水が沸騰することによって、流量が脈動してスチーム・カーボン比が変動するので、前述の変動問題に関しては、十分な解決を与える方法とはなりえず、程度の差はあるものの前述と同様の問題があった。さらに、図3のように、改質器の燃焼排ガスの出口部に設けた蒸気発生器により水蒸気を発生する場合には、改質器の温度が充分に上がるまでは燃焼排ガスの温度が低いために水蒸気を発生させることができない。即ち、改質器の温度が低いうちから水蒸気を発生させて触媒層内へと供給し、強制対流熱伝達により触媒層の昇温を行なうことができないために、改質器の昇温時間が長く、結果的に燃料電池発電装置としての起動時間が長くなるという問題があった。この発明は、上記問題点を解消するためになされたもので、この発明の課題は、脈動のない安定した水蒸気の発生により、燃料改質装置から安定した組成の改質ガスが供給できるようにし、もって燃料電池発電装置の寿命の向上を図り、かつ装置の起動時間の短縮を図った固体高分子型燃料電池発電装置とその運転方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、この発明は、炭化水素系原燃料ガスを改質触媒と燃焼炉の燃焼排熱を用いて水蒸気改質する改質器と、この改質器により改質された水素リッチなガスから一酸化炭素除去用触媒により一酸化炭素を選択的に除去する一酸化炭素除去器と、供給水を導入し前記改質器の燃焼排ガスの顕熱により改質用水蒸気を発生させる水蒸気発生器とを備える燃料改質装置と、一方の電極に前記一酸化炭素を除去した水素リッチなガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して発電を行う燃料電池とを有する固体高分子型燃料電池発電装置において、前記水蒸気発生器は、その蒸気発生部を前記改質器における燃焼炉内に設け、前記供給水を前記蒸気発生部に通流して、改質用水蒸気を発生させてなるものとする(請求項1の発明)。上記構成によれば、改質器の燃焼炉内は最も短時間に昇温される部位であるために、蒸気を発生させるまでに掛かる時間が短くて済み、従来よりも起動時間が短

縮できる。また、前記請求項1記載の固体高分子型燃料電池発電装置の運転方法において、前記蒸気発生部において発生する蒸気は、湿り蒸気とすること（請求項6の発明）により、蒸気発生に伴う脈動の発生が抑制できる。さらに、請求項1の発明の実施態様として、下記請求項2ないし5の発明が好ましい。即ち、請求項1記載の発電装置において、前記蒸気発生部において発生した蒸気を、一酸化炭素除去器に通流して前記一酸化炭素除去用触媒を冷却した後、前記改質器の改質触媒部へ原燃料ガスとともに導入してなるものとする（請求項2の発明）。さらにまた、請求項2記載の発電装置において、前記改質器は、一酸化炭素変成器を備え、前記一酸化炭素除去器に通流した後の蒸気を、さらにこの一酸化炭素変成器に通流して一酸化炭素変成用触媒を冷却した後、前記改質器に導入してなるものとする（請求項3の発明）。前記請求項2の発明ないし請求項3の発明によれば、前記湿り蒸気を、一酸化炭素除去器の冷却ないし一酸化炭素変成器の冷却に用いることによって、飽和蒸気温度である一定温度での安定した冷却を行なうことができる。また、請求項3記載の発電装置において、前記改質器は多重円筒構造からなり、前記一酸化炭素変成器は、前記改質器の円筒軸を軸心として同心状に、改質器の外周部に設けてなり、前記一酸化炭素変成用触媒を冷却する蒸気の通流配管を、前記改質器外周部と一酸化炭素変成器内周部との間に設けてなるものとする（請求項4の発明）。かかる構成において、前記蒸気発生部において発生した蒸気は湿り蒸気とし、この湿り蒸気を、一酸化炭素除去器に通流し、さらにこの蒸気を、前記蒸気の通流配管に通流することにより過熱蒸気とし、この過熱蒸気を、前記改質器の改質触媒部へ原燃料ガスとともに通流すること（請求項7の発明）により、改質部の表面温度を低下させ、放熱を低減させて高効率な燃料改質システムを提供することができる。さらに、前記請求項4の発明において、触媒層の温度分布を好適にする観点から、下記請求項5の発明が好ましい。即ち、前記請求項4に記載の発電装置において、前記蒸気の通流配管は、前記一酸化炭素変成器内周部に隣接して設けてなり、かつ、この蒸気の通流配管と改質器外周部との間に、断熱層を設けてなるものとする。

【発明の実施の形態】図面にに基づき、本発明の実施例について以下にのべる。図1は、この発明に関わる実施例を示す系統図であり、図3と同じ機能を有する部材には同一番号を付して詳細説明を省略する。図1と図3との相違点は、図1においては、蒸気発生部11を改質器3における燃焼炉内に設け、供給水を蒸気発生部11に通流して、改質用水蒸気を発生させる構成とし、前記蒸気発生部11において発生した蒸気を、一酸化炭素除去器5の冷却管9に通流した後、さらに一酸化炭素変成器4に通流して一酸化炭素変成用触媒を冷却した後、改質器3の改質触媒部へ原燃料ガスとともに導入する構成とし

た点である。なお、図1において、一酸化炭素変成器4に蒸気を通流する部分の図は、便宜上、図3と同様の図としているが、実施例に関わる構成の詳細は、図2に基づき、後述する。図1において、蒸気発生部11は、パイプをコイル状に巻いた熱交換器が適用できるが、プレート状の伝熱面を有する熱交換器であっても構わない。改質器の炉内は、最も短時間に昇温され、運転中は最も高温となる部位であるため、その温度は通常、起動から数分間で300℃以上に達して蒸気を発生させることができるようになり、運転中は常時700℃以上に保たれるので、大きな温度差によって瞬時に湿り蒸気にすることができる。そのため、起動から短時間で湿り蒸気を発生でき、なおかつ運転中には脈動の少ない安定した流れを発生させることができる。次に、この湿り蒸気を一酸化炭素除去器5の冷却に用いる。従来は、常温の改質蒸気用水を冷却媒体に用いていたために、改質蒸気用水の温度は改質ガスから熱を受けることで昇温され、飽和蒸気温度を越えると沸騰することで脈動発生の原因となったが、本実施例のように湿り蒸気で冷却すれば、冷却媒体の温度は飽和蒸気温度に保たれるので、脈動のない安定した冷却ができる。最後に、後述するように、改質器に近接または内蔵した熱交換部で、水蒸気を過熱蒸気とする（所謂スーパーヒートさせる）ことによって、改質器の表面温度を低下させ、放熱を低減させて高効率な燃料改質システムを提供することができる。図2は、上記過熱蒸気を発生させる部分の改質器および一酸化炭素変成器の一例に関わる概念的構成を示す。図2の構成は、本件と同一出願人によって提案された特願2000-309075に記載の図3と同様の構成であり、本件図2においては、前記の図を部番等一部修正して示すが、特願2000-309075に記載の装置は、水を熱交換により水蒸気にするためのものであるのに対して、本件実施例の図2に示す装置は、水蒸気を過熱蒸気にするものである点が、実質的に異なる。なお、図2において示す改質用水蒸気50、過熱蒸気60および改質ガス70に関し、図1においても、系統図上の同様の位置に同一の参照番号を付し、水蒸気および改質ガスのシステム全体における流れの詳細説明は省略する。図2に示す装置は、原燃料ガスを水素濃度の高い改質ガスへと改質する燃料改質手段の外側に、改質用水蒸気50を加熱して過熱蒸気60を発生する過熱蒸気発生手段を備えた燃料改質器12Bと、その外周に断熱層41を介して配されたCO変成器14Aとから構成されている。即ち、燃料改質器12Bは、内側円筒、中間円筒および外側円筒よりなる三重円筒構造を有する。内側円筒の内部の空間の下部にはバーナー1aが設置されており、燃料電池の燃料極より排出された水素を含む燃料極排ガスが空気とともに導入され、燃焼する。燃焼ガスは原燃料ガス加熱用の熱媒体として最内部空間を下部より上部へと流れ、上端より排出される。この最内部空間の外側に隣接する内側

円筒と中間円筒とで形成される空間には燃料改質用の触媒 6 a が充填されており、最内部空間を流れる燃焼ガスにより加熱されて所定の温度に保持される。原燃料ガスは上部に設けられた導入口より触媒 6 a の内部へと導かれ、下部へ流れるに従って加熱され、同時に水素濃度の高い改質ガスへと改質される。得られた高温の改質ガスは、下端において中間円筒と外側円筒により形成される外側空間へと導かれ、上方へと流れた後、燃料改質器 12 B より排出される。燃料改質器 12 B の外側円筒の外周には、改質用水蒸気 50 を加熱して過熱蒸気を発生するための改質用水蒸気の通流配管 7 a が螺旋状に巻回されており、内側の空間を流れる高温の改質ガスの熱を有効に利用して過熱蒸気 60 を発生している。得られた過熱蒸気 60 は、燃料改質器 12 B より取出され、外部より送られる原燃料ガスと混合されて改質触媒層へと導かれる。このように構成された燃料改質器 12 B の外周には、変成触媒 42 を充填した円筒状の CO 変成器 14 A が断熱層 41 を介して配設されている。この断熱層 41 は、燃料改質器 12 B の熱の外部への放熱を抑えて有効に過熱蒸気発生に利用するのに寄与する。燃料改質器 12 B で改質され、外側空間の上部の排出口より排出された改質ガスは、図に見られるように、下端の導入口より CO 変成器 14 A の内部へと導かれ、変成触媒 42 中を流れたのち上端の排出口より排出される。この間、変成触媒 42 の作用によって CO が変成され、CO 濃度の低下した改質ガスが得られる。なお、図 2 に示す断熱層 41 は、前述のように、触媒層の温度分布を好適にする観点、即ち、触媒が冷却されて、触媒層の温度分布が悪影響を受けるのを防止するために、改質用水蒸気の通流配管 7 a の内側に配置し、前記通流配管 7 a を、前記 CO 変成器 14 A の内周部に隣接して設ける構成とすることもできる。なお、この構成の場合、水蒸気を過熱蒸気とするための熱伝達割合は、CO 変成器 14 A 側からの伝達量が増大するが、改質器 12 B 側からも断熱層 41 を介して伝達される。

【発明の効果】上記のとおり、この発明によれば、炭化水素系原燃料ガスを改質触媒と燃焼炉の燃焼排熱を用い

て水蒸気改質する改質器と、この改質器により改質された水素リッチなガスから一酸化炭素除去用触媒により一酸化炭素を選択的に除去する一酸化炭素除去器と、供給水を導入し前記改質器の燃焼排ガスの顕熱により改質用水蒸気を発生させる水蒸気発生器とを備える燃料改質装置と、一方の電極に前記一酸化炭素を除去した水素リッチなガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して発電を行う燃料電池とを有する固体高分子型燃料電池発電装置において、前記水蒸気発生器は、その蒸気発生部を前記改質器における燃焼炉内に設け、前記供給水を前記蒸気発生部に通流して、改質用水蒸気を発生させてなるものとし、また、上記構成において、例えば、前記蒸気発生部において発生する蒸気を湿り蒸気とし、この湿り蒸気を、一酸化炭素除去器に通流し、さらにこの蒸気を、改質器の外周部に設けた一酸化炭素変成用触媒を冷却する蒸気の通流配管に通流することにより過熱蒸気とし、この過熱蒸気を、前記改質器の改質触媒部へ原燃料ガスとともに通流することにより、脈動のない安定した水蒸気の発生により、燃料改質装置から安定した組成の改質ガス供給が可能となり、さらに装置の起動時間の短縮と、放熱を低減させて高効率な燃料改質装置を備えた固体高分子型燃料電池発電装置とその運転方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の固体高分子型燃料電池発電装置の実施例を示す系統図

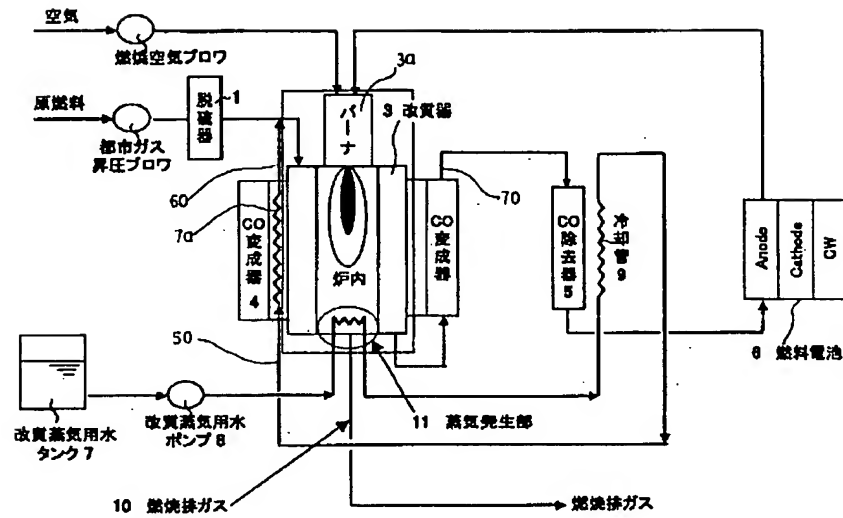
【図 2】この発明の過熱蒸気を発生させる部分の改質器および一酸化炭素変成器の一例に関わる概念的構成図

【図 3】従来の固体高分子型燃料電池発電装置の一例を示す系統図

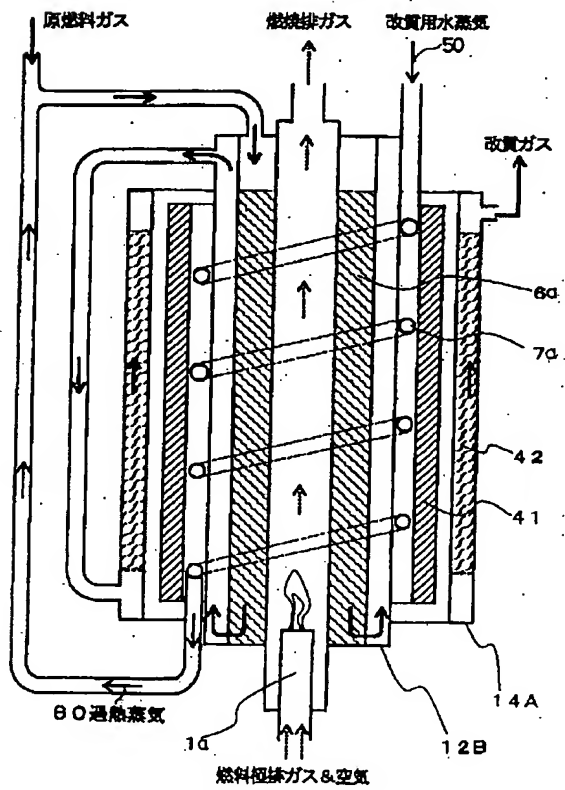
【符号の説明】

1：脱硫器、3、12 B：改質器、4、14 A：一酸化炭素変成器、5：一酸化炭素除去器、6：燃料電池、7：改質蒸気用水タンク、7 a：蒸気の通流配管、9：冷却管、11：蒸気発生部、41：断熱層、50：改質用水蒸気、60：過熱蒸気、70：改質ガス。

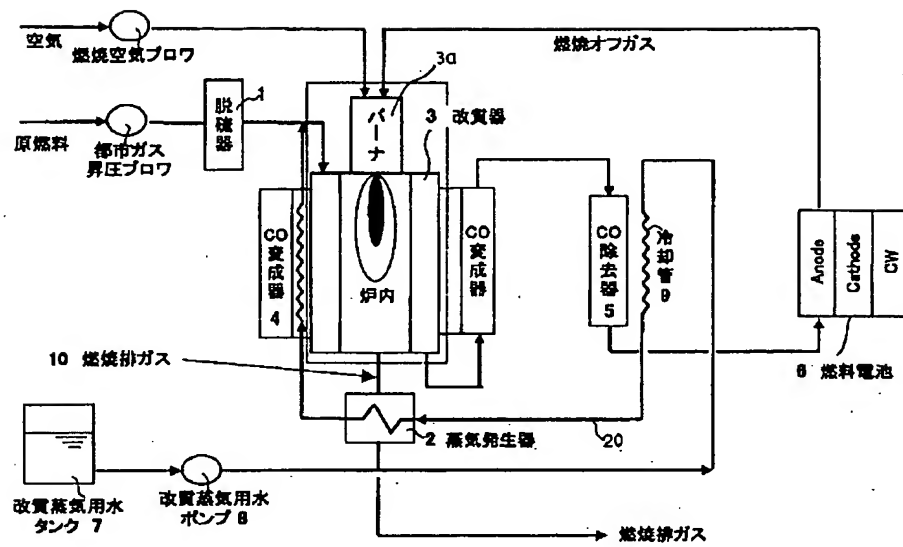
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
H01M 8/10

識別記号

FI
H01M 8/10

テーマコード (参考)